

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 43 19 669 A 1**

(51) Int. Cl. 5:

**C 09 C 1/00**

C 09 D 17/00

C 09 D 11/02

C 09 D 5/36

C 09 D 5/28

D3

(21) Aktenzeichen: P 43 19 669.1

(22) Anmeldetag: 14. 6. 93

(23) Offenlegungstag: 13. 1. 94

(30) Innere Priorität: (32) (33) (31)

26.06.92 DE 42 21 010.0

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Schmidt, Raimund, Dr., 67435 Neustadt, DE;  
Mronga, Norbert, Dr., 69221 Dossenheim, DE;  
Ochmann, Harald, Dr., 67125  
Dannstadt-Schauernheim, DE

(54) Glanzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten, plättchenförmigen Substraten

(57) Glanzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten, plättchenförmigen Substraten mit:  
A) einer ersten Schicht aus farblosem Metalloxid,  
B) einer zweiten Schicht aus Molybdän(IV-VI)- und/oder  
Wolfram(IV-VI)-Mischoxiden und  
C) gewünschtenfalls einer dritten Schicht aus farblosem  
Metalloxid,  
sowie ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Einfärbung  
von Läcken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, kerami-  
schen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosme-  
tik.

DE 43 19 669 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 93 308 062/589

9/54

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Glanzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten, plättchenförmigen Substraten mit

5      A) einer ersten Schicht aus farblosem Metalloxid,  
       B) einer zweiten Schicht aus Molybdän(IV – VI)- und/oder Wolfram(IV – VI)-Mischoxiden und  
       C) gewünschtenfalls einer dritten Schicht aus farblosem Metalloxid.

10     Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Glanzpigmente sowie ihre Verwendung zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Glanz- oder Effektpigmente werden in zunehmendem Maße in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobilacken, in der dekorativen Beschichtung, der Kunststoffeinfärbung, in Druck-, Anstrich-, insbesondere Sicherheitsfarben sowie in der Kosmetik.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion an überwiegend flächig ausgebildeten, ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach Art der Pigmentteilchen spricht man auch von Metalleffektpigmenten (z. B. Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen) oder Perlglanzpigmenten (z. B. auf Basis metalloxidbeschichteter Glimmer wie Muskovit, Phlogopit und Biotit, Talkum oder Glas).

20     Die Glanzpigmente können durch Beschichtung der Ausgangssubstrate mit dünnen Filmen aus hochbrechenden Oxiden wie Chrom(III)oxid, vor allem Eisenoxid und Titanoxid mehrphasig aufgebaut sein. Durch Interferenz und gegebenenfalls Absorption ergibt sich in diesen Fällen in Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht eine Vielzahl von Farbtonvariationen; man nennt diese Pigmente daher auch Interferenzpigmente.

Durch die gerichtete Reflexion des einfallenden Lichtes an den plättchenförmigen Pigmentteilchen zeigen die 25    z. B. in Lack ausgerichteten, beschichteten Glanzpigmente Goniochromatizität, d. h. der Farbeindruck (Helligkeit und/oder Farbton und/oder Farbsättigung) ihrer Lackierung ändert sich in Abhängigkeit vom Belichtungsbzw. Betrachtungswinkel. Diese Effekte lassen sich auf ein kompliziertes Zusammenspiel von Reflexion und Transmission des auftreffenden Lichts zurückführen, wobei dessen Farbe durch an den Pigmentteilchen hervorgerufene Phänomene wie Interferenz an dünnen Schichten und Absorption an farbigen Zentren verändert 30    werden kann.

Mit farblosen Oxiden wie Titandioxid beschichtete Glimmerpigmente zeigen in Abhängigkeit von der Dicke der  $TiO_2$ -Schicht zarte Interferenzfarben und haben eine im wesentlichen weiße bis gelbliche Körperfarbe von schwacher Intensität. Bei  $TiO_2$ -beschichteten Metallpigmenten überlagert sich der jeweiligen Interferenzfarbe starker metallischer Glanz, der durch Reflexion des auftreffenden Lichts am undurchlässigen metallischen 35    Substrat entsteht.

Wesentlich stärkere Körperfarben ergeben sich bei der Beschichtung mit farbigen Oxiden, insbesondere mit Eisen(III)oxid. Besonders farbtonbrillante Pigmente werden hier im gelben bis roten Bereich erhalten, wenn die Interferenzfarbe annähernd mit der Absorptionsfarbe übereinstimmt. Stimmen Interferenz- und Körperfarbe jedoch nicht überein, so zeigen die applizierten Pigmente im günstigen Fall einen winkelabhängigen Farbeindruck, einen "twotone"-Effekt. Im ungünstigen Fall entstehen stumpfe, unattraktive Farbtöne.

40     Insbesondere bei den Interferenzpigmenten mit blauer Körperfarbe ist es bisher noch nicht gelungen, zufriedenstellende Produkte herzustellen.

In den US-A 3 951 679 und 4 047 769 sind beispielsweise Pigmente beschrieben, die durch Abscheidung von Berliner Blau ( $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ) aus wässriger Lösung auf metalloxidbeschichtetem Glimmer erhalten werden. Bei 45    diesen Pigmenten besteht jedoch das große Problem, daß sie zur Freisetzung von Cyanid neigen und zudem nicht thermisch stabil sind. Außerdem bereitet die homogene Fällung von Berliner Blau Schwierigkeiten.

Weiterhin ist auch die Belegung metalloxidbeschichteter Glimmer mit organischen Farbstoffen oder Pigmenten (EP-A-3 67 236 bzw. US-A 4 755 229) bekannt, die jedoch, um eine gewisse Stabilität zu erreichen, mit Hilfe von Zusatzstoffen an die Substratoberflächen gebunden werden müssen.

50     Der Erfinding lag daher die Aufgabe zugrunde, stabile Glanzpigmente mit blauen Farbtönen bereitzustellen, die zudem einfach und reproduzierbar herzustellen sind.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Glanzpigmente gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Glanzpigmente gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das plättchenförmige Substrat durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Verbindungen der 55    Metalle in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf nacheinander mit den Schichten (A), (B) und gewünschtenfalls (C) belegt.

Außerdem wurde die Verwendung dieser Glanzpigmente zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden.

Für die erfundungsgemäßen Glanzpigmente kommen als Substrate insbesondere silikatische oder metallische 60    Plättchen oder deren Mischungen in Betracht.

Besonders bevorzugt sind helle bzw. weiße Glimmer, insbesondere Schuppen von naß vermahlenem Muskovit. Selbstverständlich sind auch andere natürliche Glimmer wie Phlogopit, Biotit, künstliche Glimmer, Talk- und Glasschuppen geeignet.

Als silikatische Substrate können bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Glanzpigmente vorteilhaft 65    bereits in erster Schicht mit farblosen Oxiden wie Titan-, Zirkon- und/oder Zinndioxid belegte Glimmerplättchen eingesetzt werden, wie sie unter den Namen Iridin® (E. Merck, Darmstadt), Flonac® (Kemira Oy, Pori, Finnland) und Mearlin® (Mearl Corporation, New York) im Handel sind.

Als metallische Substrate kommen für die erfundungsgemäßen Pigmente alle für Metalleffektpigmente be-

kannten Metalle in Plättchenform in Frage; z. B. sind neben Kupfer und seinen Legierungen wie Messing oder Bronzen vor allem Aluminium und seine Legierungen wie Aluminiumbronze geeignet. Bevorzugt sind Aluminiumplättchen, die in einfacher Weise durch Herausstanzen aus Aluminiumfolie oder nach üblichen Verdüngungs- oder Mahltechniken erhalten werden. Es können ebenfalls handelsübliche Produkte eingesetzt werden, wobei die Metalloberfläche weitgehend frei von Fetten oder anderen Belegmitteln sein sollte.

Die Größe der Substratteilchen ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die Teilchen mittlere größte Durchmesser von etwa 5 bis 120  $\mu\text{m}$  und Dicken von etwa 0,2 bis 4  $\mu\text{m}$ . Die spezifische freie Oberfläche (BET) der Metallplättchen beträgt im allgemeinen 0,5 bis 5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente zeichnen sich durch eine Mehrfachbeschichtung des plättchenförmigen Substrats aus.

Die erste Schicht (A) ist aus den üblichen zur Beschichtung von Interferenzpigmenten geeigneten Metalloxiden bzw. deren Mischungen aufgebaut. Dabei sind die farblosen Metalloxide wie Silicium-, Zinn- und Aluminiumoxid, besonders Zirkonoxid und ganz besonders Titandioxid, das sowohl in Rutil- als auch in Anatas-Modifikation vorliegen kann, bevorzugt. Der Einsatz farbiger Metalloxide wie Eisenoxid und Chromoxid ist ebenfalls denkbar, jedoch sind in der Regel die farblosen Metalloxide zur Erzielung reiner Blautöne vorzuziehen.

Die Dicke der Schicht (A) ist an sich nicht kritisch und liegt normalerweise in dem für die klassischen Perlglanzpigmente bekannten Bereich von etwa 20 bis 400 nm, insbesondere 35 bis 250 nm.

Es ist jedoch auch möglich, das Substrat nur mit extrem dünnen  $\text{TiO}_2$ -Schichten von etwa 20 nm Dicke zu überziehen, die keine Interferenzfarben hervorrufen und nur als Haftvermittler zwischen Substrat und der folgenden Schicht aus Molybdän- bzw. Wolframoxiden (B) dienen. Bei dicken Schichten (B) (etwa 20 bis 200 nm) werden so besonders farbstarke blaustrichige Pigmente ohne two-tone-Effekt erhalten. Das ist selbstverständlich auch der Fall, wenn die  $\text{TiO}_2$ -Schicht eine blaue Interferenzfarbe erzeugt ( $\text{TiO}_2$ -Gehalt des Pigments etwa 52 Gew.-%).

Die zweite blaue Schicht (B) ist im wesentlichen aus gemischvalenten Oxiden des Molybdäns und/oder Wolframs aufgebaut, in denen die Metalle in Oxidationsstufen von IV bis VI vorliegen. Die Grenzen für die Bruttozusammensetzung dieser Oxide sind  $\text{MO}_2$  bzw.  $\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ). Reines  $\text{MO}_3$  ist farblos, niedere Metalloxide müssen also zumindest anteilig vorhanden sein. Wenn bei der Erzeugung der Schicht (B) in Gegenwart von Wasserdampf gearbeitet wird, können die abgeschiedenen Oxide auch Wasser enthalten (Oxidhydroxide). Derartige oxidische und oxidhydroxidische Phasen sind in der Literatur als Magnéli-Phasen bzw. Molybdän- und Wolframblau bekannt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen beschichteter Glimmerpigmente zeigen den Aufbau der erfindungsgemäßen Schicht (B) aus filzartig verflochtenen, nadeligen Kristalliten mit Nadellängen kleiner 100 nm. Die Schicht ist nicht filmartig aufgebaut, weshalb sie auch nicht zu einer Veränderung der Interferenzfarbe des Substrats führt. Sie ist halbdurchlässig, d. h. sie ist einerseits so dicht, daß bei entsprechendem Betrachtungswinkel ein blauer Farbeindruck entsteht, und andererseits so transparent, daß die Interferenzfarbe ebenfalls bei entsprechendem Betrachtungswinkel nicht verdeckt wird, und bewirkt durch Absenkung des Weißsockels des Lichts eine Verstärkung der Interferenzfarbe. Bei geeigneten  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicken lassen sich so beliebige Farbflops realisieren.

Insbesondere bei metallischem Substrat kann die erfindungsgemäße Schicht (B) auch filmartig aufgebaut sein und damit zur Interferenz beitragen.

Je nachdem, welcher Farbton — Absorptions- oder Interferenzfarbe — überwiegen soll, ist eine dickere oder dünnere Schicht (B) zu wählen. Zweckmäßige Molybdän- bzw. Wolframgehalte betragen in der Regel 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-%.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Glanzpigmente noch eine dritte Schicht (C) aufweisen, die wie die Schicht (A) bevorzugt aus farblosen Metalloxiden wie Silicium-, Zinn- und Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxiden ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ), besonders Zirkondioxid und ganz besonders Titandioxid aufgebaut ist. Durch diese Deckschicht kann gewünschtenfalls die Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse noch verbessert werden.

Auch die Dicke der Schicht (C) ist nicht kritisch, im allgemeinen beträgt sie etwa 1 bis 400 nm, insbesondere 5 bis 200 nm.

Die Schicht (C) kann bei entsprechenden Schichtdicken und bei Verwendung stark brechender Oxide wie Titandioxid zur Interferenz des Pigments beitragen. In diesem Fall führt sie die Interferenzreihe an der durch das mit (A) (und (B)) beschichtete Substrat bestimmten Stelle fort.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substrate werden die einzelnen Schichten nacheinander durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Verbindungen der Metalle in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf auf die Substratteilchen aufgebracht (chemical vapor deposition, CVD-Verfahren).

Diese Belegung kann vorteilhaft in einem beheizbaren Wirbelschichtreaktor, wie er beispielsweise in der EP-A 33 457 oder der DE-A 38 13 335 beschrieben ist, in dem die unbeschichteten oder bereits ein- oder zweifach beschichteten Substratteilchen zunächst mit einem Wirbelgas fluidisiert und auf die für die Zersetzung der jeweiligen Metallverbindung erforderliche Temperatur von in der Regel 70 bis 350°C erhitzt werden. Die verdampften Metallverbindungen und die zur Zersetzung benötigten Gase werden dann über getrennte Düsen eingetragen.

Zur Abscheidung der ersten und gewünschtenfalls der dritten Schicht aus Metalloxid werden als flüchtige Metallverbindungen insbesondere die Halogenide, vor allem die Chloride, und die Alkoholate, sowohl aromatische wie Phenolate und Benzylalkoholate als auch aliphatische, vor allem  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ -Alkanolate wie  $n$ -, iso- und tert.-Butanolate, bevorzugt Methanolate und Ethanolate und besonders bevorzugt  $n$ - und iso-Propanolate zersetzt.

Bevorzugte Metallverbindungen sind dabei Titan-, Zirkon-, Silicium- und Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid sowie Titan- und Zirkon-n- und -iso-propanolat.

5 Diese Metallverbindungen werden zweckmäßigerweise durch Wasserdampf zu den Oxiden hydrolysiert. Dabei muß mindestens die stöchiometrisch zur Bildung der gewünschten Oxide erforderliche Menge Wasserdampf zugeführt werden, man kann jedoch auch mit einem geringen Überschuß arbeiten. Als Wirbelgas können bei der Zersetzung der Metallhalogenide sowohl Stickstoff als auch Luft dienen, bei Einsatz der Metallalkoholate ist Stickstoff vorzuziehen.

10 Um das Substrat gleichmäßig und vollständig umhüllende, homogene Schichten zu erhalten, sollte die Gasmenge der Metallverbindung im allgemeinen nicht mehr als 5 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 2 Vol.-% der Gesamtgasmenge im Reaktor betragen.

15 Die hydrolytische Zersetzung des besonders bevorzugten Titan-tetrachlorids wird im allgemeinen bei 150 bis 250°C vorgenommen.

20 Wie bereits oben erwähnt, können beim erfindungsgemäßen Verfahren bereits mit Metallocid, insbesondere mit Titandioxid beschichtete Substrate als Ausgangsstoffe eingesetzt werden. Das ist im Fall der TiO<sub>2</sub>-beschichteten Glimmer besonders günstig, da diese bekannte Handelsprodukte darstellen. Selbstverständlich können auch die verwendeten Metall-, vor allem Aluminiumpigmente bereits mit aus alkoholischer Lösung von organischen Titansäureestern abgeschiedenem TiO<sub>2</sub> belegt sein (EP-A 3 28 906). Jedoch werden im Fall der Metallpigmente die aus der Gasphase beschichteten Substrate aufgrund der besseren Qualität stets zu bevorzugen sein.

25 Verfahrenstechnisch ist es günstig, eine dritte Beschichtung ohne Zwischenisolierung des mit der Schicht (B) belegten Pigments nach Austausch der Wirbelgase direkt in demselben Reaktor durchzuführen.

30 Zur Abscheidung der blauen Schicht (B) werden als flüchtige Molybdän- bzw. Wolframverbindungen vorteilhaft die Carbonyle, insbesondere Molybdän- und Wolframhexacarbonyl, eingesetzt, die zweckmäßigerweise durch Sauerstoff bzw. Luft im Gemisch mit Stickstoff in An- oder Abwesenheit von Wasserdampf zersetzt werden.

35 Um die gewünschten Molybdän- oder Wolfram-mischoxide MO<sub>x</sub> zu erhalten, sollten der Sauerstoff in der Regel 0,5 bis 10 Vol.-%, vorzugsweise 0,8 bis 6 Vol.-%, und der Wasserdampf etwa 0 bis 2 Vol.-% der Gesamtgasmenge im Reaktor ausmachen.

40 Die erforderliche Reaktortemperatur beträgt im allgemeinen 150 bis 250°C, bevorzugt 200 bis 220°C.

Nach abgeschlossener Beschichtung wird das abgekühlte Produkt wie üblich ausgetragen.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung der mehrfach beschichteten Glanzpigmente auf einfache und reproduzierbare Weise. Die erhaltenen Pigmente zeichnen sich durch hohen Glanz und hohe Farbtonreinheit aus. Besonders brillante Blaupigmente ergeben sich, wenn die Interferenzfarbe des TiO<sub>2</sub>-beschichteten Substrats mit der Eigenfarbe der Schicht (B) übereinstimmt oder wenn nur eine extrem dünne TiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebracht wurde. Interessante Farbflops von Rot nach Blau, Grün nach Blau und Gelb nach Taubenblau können durch Wahl geeigneter TiO<sub>2</sub>-Schichtdicken und Molybdän- bzw. Wolfram-Gehalte erzielt werden.

50 Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente eignen sich vorteilhaft für viele Zwecke, wie zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten- und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik. Aufgrund ihrer hohen Stabilität und ihres guten Deckvermögens sind sie insbesondere für die Automobil-lackierung von großem Interesse.

### Beispiele

#### Herstellung von erfindungsgemäßen Glanzpigmenten

55 Die in den Beispielen beschriebenen Beschichtungen von Glimmer- bzw. TiO<sub>2</sub>-beschichteten Glimmerpigmenten sowie Aluminiumpigmenten wurden jeweils in einem von außen beheizbaren Wirbelschichtreaktor aus Glas mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Höhe von 80 cm mit Glasfrittenboden und oben eingehängten, mit einem Stickstoff-Jet abreinigenden Filterstrümpfen und zwei seitlich oberhalb des Frittenbodens eingebrachten Düsen zur Gaseinleitung durchgeführt.

60 Zur Beurteilung der Koloristik der erhaltenen Pigmente wurden je 0,4 g der Pigmentproben in 3,6 g eines Polyester-Mischlackes mit 21 Gew.-% Feststoffanteil eingerührt und 2 Minuten lang im Red Devil dispergiert. Mit einer Spiralrakel (80 µm Naßfilmdicke) wurden anschließend auf einem schwarzweißen Karton Abzüge der pigmentierten Lacke angefertigt. Die Messung der CIELAB-Werte erfolgte nach dem Trocknen des Films mit einem DATACOLOR Spektralphotometer MCS 111 mit Metallic-Meßkopf GK 111 bei einer Winkel-Differenz von 20° – 70° zum Glanzwinkel. Die Angaben der Farbwerte (L, a\*, b\*) beziehen sich auf die Normlichtart D 65 und einen Betrachtungswinkel von 25°, 45° und 70°. Dabei entspricht L der Helligkeit, a\* dem Rot- bzw. Grünanteil und b\* dem Blau- bzw. Gelbanteil. H ist der Farbwinkel und C das Chroma. Gemessen wurde über weißem Untergrund an einfach abgerakelten Proben.

#### A) Herstellung von zweifach beschichteten Glimmerpigmenten

##### Beispiel 1

65 200 g gemahlener Muskovitglimmer der Teilchengröße 5 – 250 µm wurden im Wirbelschichtreaktor unter Verwirbelung mit insgesamt 800 l/h eines Luft/Stickstoff-Gemisches auf 150°C erhitzt. Die Hälfte dieser Gasmenge wurde als Luft/Stickstoff-Gemisch (1 : 1) durch eine auf 50°C temperierte Wasservorlage geleitet. Die andere, nur aus Stickstoff bestehende Hälfte der Gasmengen wurde durch eine auf 30°C temperierte Vorlage mit

Titantetrachlorid eingeblasen. Innerhalb von 3 h wurden so 34,5 g  $TiCl_4$  zugeführt.

Nach beendet er  $TiO_2$ -Abscheidung wurde die Reaktortemperatur auf 220°C erhöht. Die Zusammensetzung des mit Wasserdampf beladenen Wirbelgasgemisches wurde auf 100 l/h Luft und 300 l/h Stickstoff abgeändert. Zusätzlich wurden 400 l/h durch eine auf 70°C temperierte Vorlage mit Molybdänhexacarbonyl geleiteter Stickstoff eingeblasen. Innerhalb von 8 h wurden so 63,8 g  $Mo(CO)_6$  zugeführt.

Nach beendeter Abscheidung von Molybdänoxid wurde das Produkt abgekühlt und ausgetragen.

Das erhaltene blaue Pigment hatte einen Molybdängehalt von 9,5 Gew.-% und einen Titangehalt von 3,8 Gew.-%. Das abgeschiedene  $TiO_2$  lag in der Anatasmodifikation vor.

Die koloristischen Daten dieses Pigments sind in Tabelle 2 aufgeführt.

5

10

### Beispiele 2 bis 8

200 g des jeweils in Tabelle 1 angegebenen, mit Metalloxid beschichteten Glimmerpigments wurden im Wirbelschichtreaktor unter Verwirbelung mit insgesamt 850 l/h eines Stickstoff/Luft-(8 : 1)-Gemisches auf 220°C erhitzt. Dabei wurde die Hälfte der Wirbelgase über eine auf 50°C temperierte Wasservorlage geleitet. Zusätzlich wurden 400 l/h durch eine auf 70°C temperierte Vorlage mit Molybdänhexacarbonyl geleiteter Stickstoff eingeblasen. Innerhalb von 8—24 h wurden so x g  $Mo(CO)_6$  zugeführt.

15

Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die koloristischen Daten der erhaltenen Pigmente sind in Tabelle 2 aufgeführt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Bsp.	Glimmerpigment	x g Mo (CO) <sub>6</sub>	Ti-Gehalt [Gew.-%]	Mo-Gehalt [Gew.-%]	Farbflop bzw. Farbton
2	Iriodin® 9235 Rutil Perlgrün WR (Merck)	76,9	28,3	9,4	grün → blau
3	Iriodin 9225 Rutil Perlblau WR	75,7	24,4	11,5	leuchtend blau
4	Iriodin 9215 Rutil Perlrot WR	75,7	22,0	11,9	rot → blau
5	Iriodin 9219 Rutil Perlilia WR	77,5	23,9	11,0	lila → blau
6	Iriodin 9217 Rutil Perlkupfer WR	77,2	22,1	11,1	rot → blau
7	Iriodin 9205 Rutil Brillantgelb WR	31,0	22,8	5,0	gelb → blau
8	Iriodin 9103 Rutil Sterling Silber WR	223,2	10,5	23,5	dunkelblau

B) Herstellung von zweifach beschichteten Aluminiumpigmenten

Beispiel 9

Eine Mischung aus 100 g Aluminiumpulver (mittlerer Teilchendurchmesser 20 µm, BET-Oberfläche 4,5 m<sup>2</sup>/g)

und 100 g gröberem Aluminiumpulver (mittlerer Teilchendurchmesser 60  $\mu\text{m}$ , BET-Oberfläche 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$ ) wurde im Wirbelschichtreaktor unter Verwirbelung mit insgesamt 800 l/h Stickstoff auf 180°C erhitzt. Dabei wurden eine Hälfte des Gasstroms durch eine auf 50°C temperierte Wasservorlage und die andere Hälfte durch eine auf 50°C temperierte Vorlage mit Titanetetrachlorid geleitet. Innerhalb von 12 h wurden so 85 g  $\text{TiCl}_4$  zugeführt.

Nach beendet er  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung wurde die Reaktortemperatur auf 200°C erhöht. 400 l/h Wirbelgas (Stickstoff/Luft 7 : 1) wurden durch eine auf 40°C temperierte Wasservorlage geleitet. Zusätzlich wurden 400 l/h durch eine auf 70°C temperierte Vorlage mit Molybdänhexacarbonyl geleiteter Stickstoff eingeblasen. 5

Das erhaltene stark metallisch glänzende, blaue Pigment hatte einen Molybdängehalt von 11,5 Gew.-%, einen Titangehalt von 7,3 Gew.-% und einen Aluminiumgehalt von 67,0 Gew.-%.

Seine koloristischen Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Bsp.	L	25°			45°		
		a*	b*	c	L	a*	b*
1	65,9	-3,8	-17,9	18,3	258,1	27,7	-1,9
2	71,0	-22,8	11,1	25,3	154,1	34,3	-10,3
3	58,1	-18,4	-30,9	36,0	239,3	29,5	-9,3
4	51,9	21,9	-13,7	25,9	327,9	23,7	10,7
5	48,2	21,7	-38,6	44,3	299,4	23,6	9,7
6	56,2	15,6	1,8	15,7	6,7	27,1	6,1
7	79,7	-3,0	27,1	27,3	96,2	41,9	-3,5
8	65,4	-7,3	-10,7	12,8	235,5	30,3	-3,8
9	86,1	-3,1	-16,7	17,0	259,4	48,1	-2,3

Tabelle 2 Forts.

Bsp.	L	70°	a*	b*	C		H
					C	H	
1	13,7	-1,11		-9,0		9,0	263,0
2	22,2	-5,4		-11,4		12,6	244,6
3	19,4	-4,2		-17,0		17,5	256,2
4	14,0	5,1		-15,9		16,7	287,9
5	14,8	5,1		-21,6		22,1	283,3
6	17,4	1,8		-13,3		13,5	277,8
7	28,6	-3,1		-9,0		9,6	251,0
8	16,4	-0,9		-15,6		15,6	266,6
9	25,3	-1,4		-8,7		8,9	260,7

## Patentansprüche

1. Glanzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten, plättchenförmigen Substraten mit  
 A) einer ersten Schicht aus farblosem Metalloxid,  
 B) einer zweiten Schicht aus Molybdän(IV – VI)- und/oder Wolfräm(IV – VI)-Mischoxiden und

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

C) gewünschtenfalls einer dritten Schicht aus farblosem Metalloxid.

2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, bei denen das Substrat aus silikatischen und/oder metallischen Plättchen besteht.

3. Glanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Schichten A) und C) im wesentlichen aus Titan-, Zirkon-, Silicium-, Zinn- und/oder Aluminumoxid oder -hydroxid bestehen.

4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Schichten A) und C) im wesentlichen aus Titan- und/oder Zirkonoxid bestehen.

5. Verfahren zur Herstellung der Glanzpigmente gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Verbindungen der Metalle in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf nacheinander mit den Schichten (A), (B) und gewünschtenfalls (C) belegt.

10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüchtige Molybdän- und Wolframverbindungen die Carbonyle einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüchtige Metallverbindungen für die Schichten (A) und (C) die Halogenide oder Alkoholate einsetzt.

15 8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bereits in erster Schicht mit farblosem Metalloxid belegtes Substrat einsetzt und dieses dann mit der Schicht (B) und gewünschtenfalls (C) belegt.

9. Verwendung der Glanzpigmente gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

20.

25

30

35

40

45

50

55

60

65